

М. А. Гуменная, А. В. Шевчук, В. В. Бойчук, Н. С. Клименко,
член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко

Влияние химической природы концевых групп на структуру и свойства амино- и гидроксилсодержащих олигомерных силсесквиоксанов

The mixture of oligomeric silsesquioxanes containing tertiary amine, primary and secondary hydroxyl groups in the organic frame is synthesized. A number of their derivatives is obtained by the reaction of hydroxyl groups with aromatic and aliphatic monoisocyanates and phthalic anhydride. The specific influence of end groups in these compounds on their structure and some properties is established.

Гибридные органо-неорганические материалы представляют большой научный и практический интерес благодаря необычному сочетанию свойств различных по химической природе блоков. Объединение на наноуровне неорганической составляющей с органическим полимером открывает возможность придать принципиально новый комплекс свойств материалам, привлекательным в этой области исследований [1].

Одним из актуальных направлений при создании органо-неорганических материалов является разработка методов получения наноструктурирующих агентов, способных на молекулярном уровне ковалентно связываться с полимерной матрицей. В качестве таковых все большее внимание уделяется полиэдральным олигомерным силсесквиоксанам (POSS) общей формулы $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, где R — органический радикал, в том числе несущий реакционноспособную группу, $n = 6, 8, 10, \dots$ [2]. Интерес к ним вызван, с одной стороны, подобием силсесквиоксанового каркаса кремнезему, с другой — наличием органического обрамления, предотвращающего агрегацию данных наночастиц и способного ковалентно связываться с органической матрицей. Наиболее интенсивно в данной области развиваются исследования по октаэдральным силсесквиоксанам [2, 3]. С их применением получены органо-неорганические нанокомпозиты, отличающиеся повышенной термостабильностью, окислительной стойкостью, поверхностной твердостью, огнестойкостью. Особо привлекательной является способность POSS-содержащих пленок образовывать под действием атомарного кислорода тонкую поверхностную пленку SiO_2 , что открывает большие перспективы при создании покрытий для экстремальных условий эксплуатации [2].

Сдерживающим началом более полной реализации уникальных возможностей POSS является трудность их синтеза и высокая стоимость. В этой связи представляет интерес использование в качестве наноструктурирующих агентов смеси реакционноспособных олигосилсесквиоксанов, содержащих в своем составе и POSS структуры. Так, на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана и глицидола получена смесь олигосилсесквиоксанов (MOSS), содержащих в органической части алифатические третичные аминогруппы, первичные и вторичные гидроксильные группы [4]. Эти соединения были использованы нами для получения уретансодержащих нанокомпозитов золь-гель методом [5].

В силу разветвленности и полифункциональности своего органического обрамления MOSS близки по строению к гиперразветвленным полимерам [6]. Для последних характерна существенная зависимость их физических свойств от химической природы концевых

групп. В этой связи представляет интерес выяснить, каким образом изменение строения концевых групп в MOSS отражается на их свойствах. Отмечено, что природа органического обрамления неорганического каркаса может существенным образом сказаться на структуре и свойствах получаемого органо-неорганического нанокompозита [1, 2].

С этой целью нами были разработаны методы введения заместителей различного строения в качестве концевых групп в упомянутые amino- и гидроксилсодержащие олигосилесквиоксаны и исследовано их влияние на структуру и некоторые свойства синтезированных соединений.

Экспериментальная часть. 3-Аминопропилтриэтоксисилан, глицидол, фенилизоцианат, бутилизоцианат и октадецилизоцианат (все “Aldrich”) были перегнаны перед применением; фталевый ангидрид очищали возгонкой. В реакциях использовали очищенный диметилформамид (ДМФА).

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных соединений определяли с помощью гелипроникающего хроматографа Waters системы Breeze 1515. Для исследования использовались колонки Waters Styragel, элюент ДМФА. ИК-спектры снимали на спектрометре “Specord M80”.

Удельную теплоемкость образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра на диатермической оболочке при скорости нагревания образцов 2 град/мин, погрешность измерений не превышала 3%. Стойкость полимеров к термоокислительной деструкции определяли с помощью дериватографа системы Паулик–Паулик–Эрдеи.

Синтез исходного MOSS осуществляли в соответствии с методикой, описанной в [5]. Содержание OH-групп, %: найдено 21,4; рассчитано 25,5. При расчетах загрузок химических реакций использовали фактическое содержание гидроксильных групп в MOSS.

Карбамоилирование MOSS фенил-, бутил- и октадецилизоцианатом проводили в растворе ДМФА при соотношении OH/NCO = 1 при небольшом нагревании и концентрации 25–50% до полного расходования изоцианатных групп. Часть растворителя удаляли при пониженном давлении, а образовавшийся продукт, соответственно MOSS — C₆H₅, MOSS — C₄H₉ высаждали гексаном. MOSS — C₁₈H₃₇, выпадающий из реакционной смеси в ходе реакции, промывали гексаном.

Ацилирование MOSS фталевым ангидридом проводили аналогичным образом при концентрации реагентов 30%, образовавшийся продукт (MOSS — COOH) высаждали этиловым спиртом. Содержание COOH-групп, %: найдено 18,6; рассчитано 19,7. Выход и некоторые характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение. В основу выбранного метода синтеза смеси MOSS положена реакция гидролитической конденсации продукта взаимодействия 3-аминопропил-

Таблица 1. Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Содержание Si, %		ММ*	M _n , г/моль	M _w , г/моль	M _w /M _n
		найденно	рассчитано				
MOSS	87	11,6	10,9	—	4003	4425	1,11
MOSS—C ₆ H ₅	70	3,8	3,8	9953	5881	15712	2,67
MOSS—C ₄ H ₉	80	4,8	4,3	8950	10717	13763	1,30
MOSS—C ₁₈ H ₃₇	86	1,9	1,6	—	—	—	—
MOSS—COOH	61	3,7	3,3	11400	11305	31328	2,77

*Приведены значения молекулярных масс (ММ), рассчитанных для замещенных MOSS.

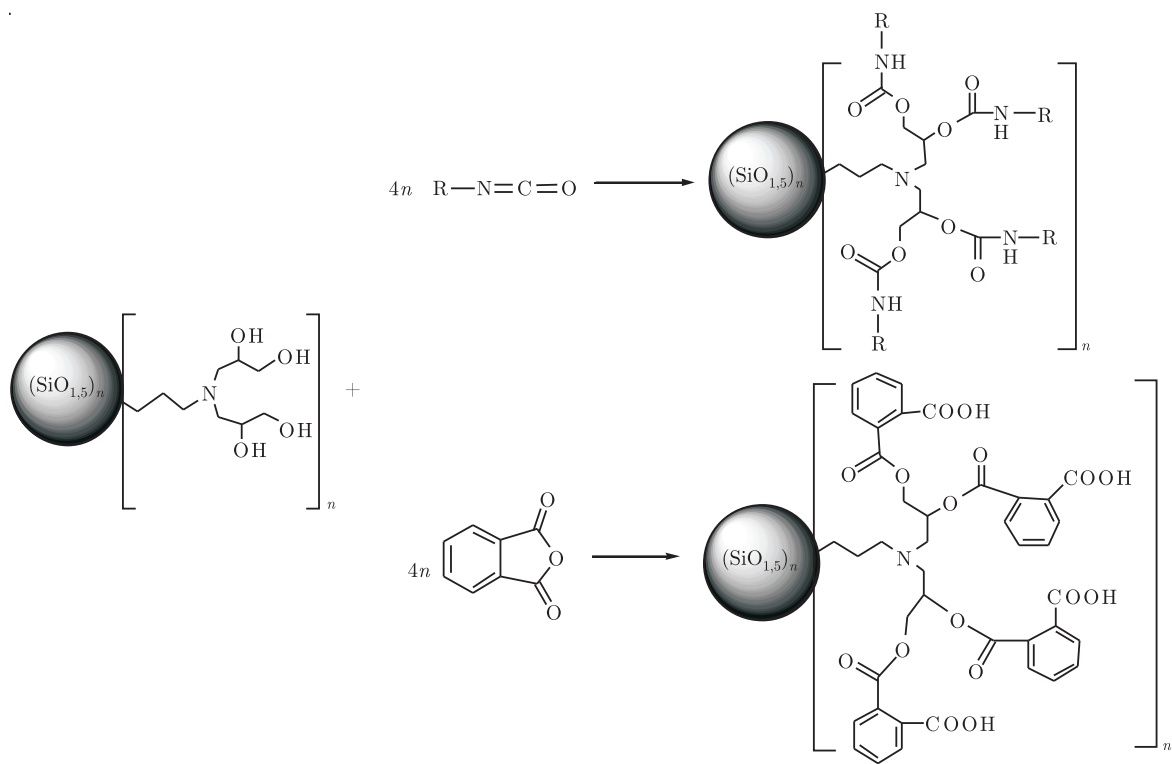
триэтоксисилана и двукратного мольного избытка глицидола [4, 5]. Полученный продукт содержит в своем составе силсесквиоксанный каркас, третичный атом азота и концевые гидроксильные группы в соотношении $\text{Si} : \text{N} : \text{OH} = 1 : 1 : \sim 4$. Средний размер таких наночастиц составляет ~ 3 нм при содержании OH-групп более 50 [4]. Силсесквиоксанный состав содержит линейные (*a*), разветвленные, лестничные (*b*) и полиэдральные (*в* и *г*) структуры (рис. 1). При этом последние могут быть как в полностью (*в*), так и в неполностью (*г*) конденсированном состоянии, которое характеризуется наличием силанольных групп (для примера приведены октаэдральные силсесквиоксаны). Наблюдаемое различие между расчетными и найденными значениями в содержании OH-групп в MOSS связано с внутримолекулярной циклизацией силанольных и гидроксильных групп [4, 5]. В конденсированном состоянии MOSS представляет собой стеклообразное гигроскопичное вещество, растворимое в воде, метаноле, ДМФА, диметилсульфоксиде, диэтиловом эфире и нерастворимое в ацетоне, диоксане, бензоле, толуоле, пиридине. При нагревании выше 60°C продукт размягчается и приобретает текучесть. Схема реакции MOSS с использованными электрофильными реагентами представлена на рис. 1.

Синтезированные соединения представляют собой порошкообразные вещества. Природа введенного заместителя, прежде всего, сказывается на их растворимости, в частности, все они не растворяются в воде. Если MOSS — C_6H_5 и MOSS — C_4H_9 растворимы в ДМФА, бензоле, тетрагидрофуране, ацетоне и нерастворимы в эфире, гексане, то MOSS — $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ не растворяется в полярных и неполярных растворителях. По этой причине нам не удалось определить его молекулярно-массовые характеристики. MOSS — COOH растворяется в ДМФА, диметилсульфоксиде и водном растворе щелочи.

При введении уретановых и карбоксильных групп в ИК-спектрах производных MOSS появляются полосы, соответствующие валентным колебаниям C=O-групп уретанового фрагмента (полоса поглощения в интервале $1695\text{--}1750\text{ см}^{-1}$). Введение карбоксильных групп сопровождается появлением в ИК-спектре полосы поглощения карбонильной группы при 1720 см^{-1} . Рассчитанные и определенные значения содержания кремния находятся в приемлемом соответствии между собой за исключением MOSS — $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (см. табл. 1). Некоторое превышение найденных значений содержания кремния над рассчитанными, очевидно, связано с неполнотой прохождения реакции вследствие пространственных затруднений.

Исходя из определенного значения среднечисленной молекулярной массы (M_n) (см. табл. 1) и относительного содержания гидроксильных групп, общее количество последних в исходном MOSS составляет примерно 50. Несмотря на то что исходный MOSS является смесью олигосилсесквиоксанов, он характеризуется относительно узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n). Эта характеристика заметно изменяется в зависимости от строения реагента, выбранного для модификации исходного MOSS. Для фталевого ангидрида наблюдается расширение молекулярно-массового распределения, связанного, по-видимому, с солеобразованием между образующейся карбоксильной группой и третичным атомом азота в MOSS в процессе ацилирования. В случае фенил- и бутилизотиоцианата, очевидно, на протекание реакции сказывается пространственный фактор — для последнего величина молекулярно-массового распределения изменяется не столь существенно. На отклонение определенных методом гелипроникающей хроматографии величин M_n от рассчитанной может сказаться и характер взаимодействий между многочисленными концевыми группами в замещенных MOSS, что наблюдается для гиперразветвленных полиэфир-полиолов [7].

По данным термогравиметрического анализа, введение выбранных заместителей приводит к повышению начала разложения замещенных MOSS по сравнению с исходным со-



R = C₆H₅, n-C₄H₉, n-C₁₈H₃₇

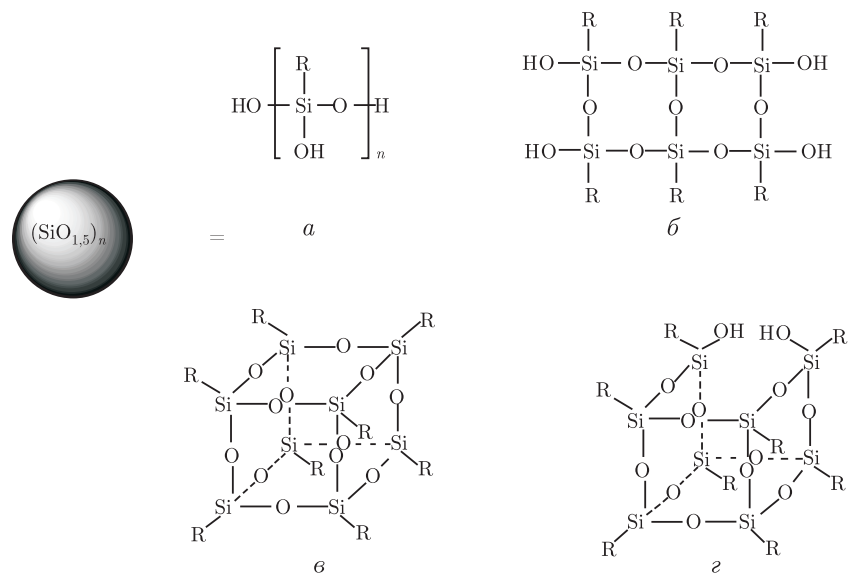


Рис. 1. Схема реакции MOSS с моноизоцианатами и фталевым ангидридом

единением (190 °C). При этом наиболее эффективным является введение алифатических заместителей, которые повышают начало разложения на 55–60 °C.

Характерной особенностью данных силсесквиоксановых наночастиц является их разветвленность и полифункциональность. В данном отношении эти соединения близки по строе-

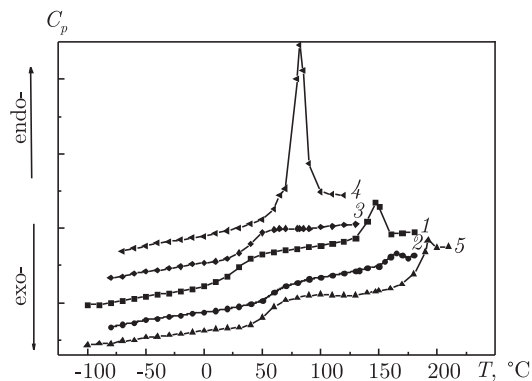


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости для MOSS и его замещенных: 1 — MOSS; 2 — MOSS — C₆H₅; 3 — MOSS — C₄H₉; 4 — MOSS — C₁₈H₃₇; 5 — MOSS — COOH

нию к гиперразветвленным полимерам [6] и могут рассматриваться как таковые на стадии первой генерации. Но в отличие от названных объемнорастущих полимеров отличительной особенностью MOSS является их кристалличность. Известно, что химическая природа концевых групп существенным образом сказывается на свойствах гиперразветвленных полимеров [8–12]. Так, введением различных заместителей на концы гиперразветвленного полимера при сохранении остальных его параметров можно более чем на 300 °C изменять значение температуры стеклования (T_g) полимера [10].

На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости теплоемкости для синтезированного MOSS и его замещенных. Исходный MOSS характеризуется двумя температурными переходами, что свидетельствует о гетерогенной структуре данного соединения (кривая 1). Первый связан со стеклованием аморфной фазы, тогда как высокотемпературный переход относится к плавлению (T_m) образовавшейся упорядоченной фазы. Очевидно, как и в случае гиперразветвленных полимеров, процесс стеклования в MOSS и его замещенных связан с проявлением трансляционной подвижности [10].

Замещение концевых гидроксильных групп, как видно из табл. 2, на другой тип радикалов существенным образом сказывается на теплофизических характеристиках синтезированных соединений. При этом характер изменений зависит от типа вводимого заместителя. Так, в ряду синтезированных уретановых замещенных MOSS (MOSS — C₆H₅; MOSS — C₄H₉ и MOSS — C₁₈H₃₇) при введении ароматического радикала сохраняются оба температурных перехода (см. рис. 2, кривая 2). При этом наблюдается сдвиг в сторону более высоких значений величин T_g и T_m при одновременном сужении интервала стеклования (ΔT) и скачка теплоемкости (ΔC_p). Для гидроксилсодержащих гиперразветвленных полимеров введение фенилуретановых фрагментов на концы цепи не приво-

Таблица 2. Теплофизические характеристики MOSS и его замещенных

Соединение	T_g , °C	ΔT , °C	ΔC_p , кДж/(кг · К)	T_m , °C
MOSS	25	39	0,39	146
MOSS—C ₆ H ₅	62	20	0,28	165
MOSS—C ₄ H ₉	39	34	0,40	—
MOSS—C ₁₈ H ₃₇	—	—	—	82
MOSS—COOH	58	33	0,42	192

дит к гетерогенности системы, а величина T_g остается в области положительных температур [12].

Замена фенильного радикала в MOSS на бутильный также вызывает повышение величины T_g , однако соединение полностью аморфизуется, о чем свидетельствует отсутствие кристаллической фазы (см. рис. 2, кривая 3). Величины ΔT и ΔC_p практически соответствуют таковым исходного MOSS.

Удлинение алкильного радикала на концах цепи уретановых производных (MOSS — $C_{18}H_{37}$) приводит к обратной картине — процесс стеклования не проявляется, и система характеризуется только одним переходом, связанным с плавлением образца (см. рис. 2, кривая 4). Однако величина T_m существенно ниже таковой для исходного MOSS. Для гидроксилсодержащих гиперразветвленных полимеров введение длинноцепочечных алифатических фрагментов на концы цепи сопровождается переходом величины T_g в область отрицательных температур и появлением упорядоченной фазы ассоциатов длинноцепочечных алкильных радикалов, характеризующейся четкой величиной T_m , т. е. система становится микрофазово разделенной [12].

Если в гиперразветвленных полиэфирполиолах замена гидроксильной группы на карбоксильную приводит к сдвигу величины T_g в область отрицательных температур при сохранении гомогенности системы [12], то в случае MOSS — COOH наблюдается иная зависимость. Величина T_g возрастает и система остается гетерогенной с одновременным повышением значения T_m (см. рис. 2, кривая 5). Очевидно, это связано с усилением жесткости системы, вызванной усилением как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий, в том числе и между кислотными и основными центрами. При этом величины ΔT и ΔC_p остаются практически на уровне таковых исходного MOSS.

Таким образом, многочисленность гидроксильных концевых групп предоставляет возможность целенаправленного регулирования микрофазовой структуры наночастиц MOSS путем введения в органическую оболочку силсесквиоксанового ядра заместителей различной химической природы. При этом реализуется как полная аморфизация соединений, так и усиление их кристалличности при сопутствующем изменении ряда свойств замещенных MOSS. Другими словами, изменение химической природы концевых групп в MOSS является методом регулирования структуры и свойств как самого наноструктурирующего агента, так и характера его взаимодействия с органической составляющей получаемого органо-неорганического композита. Дополнительными путями регулирования межфазных взаимодействий в наноструктурированных композитах такого типа является изменение степени замещения концевых гидроксильных групп, сочетание различных по химической природе заместителей в органическом обрамлении MOSS, а также использование возможностей третичного атома азота (кислотно-основные взаимодействия, комплексообразование с ионами металлов).

1. *Kickelbick G.* Concepts for the incorporating of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // *Progr. Polym. Sci.* – 2003. – **28**, No 1. – P. 83–114.
2. *Phillipps S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J.* Development in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2004. – **8**, No 1. – P. 21–29.
3. *Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В.* Октаэдральные силсесквиоксаны и их применение для синтеза органо-неорганических композитов // *Полімер. журн.* – 2005. – **27**, № 1. – С. 3–12.
4. *Mori H., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., Klee J. E.* Silsesquioxane-based nanoparticles formed via hydrolytic condensation of organotriethoxysilane containing hydroxy groups // *Macromolecules.* – 2004. – **37**, No 14. – P. 5228–5238.

5. Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В. и др. Алкоксильные производные полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих amino- и гидроксильные группы, и гибридные материалы на их основе, полученные золь-гель методом // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 12. – С. 2111–2121.
6. Yates C. R., Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers // Europ. Polym. J. – 2004. – **40**, No 7. – P. 1257–1281.
7. Zagar E., Zigon M. Molar mass distribution of a commercial aliphatic hyperbranched polyester based on 2, 2-bis(methylol)propionic acid // J. Chromatogr., Part A. – 2004. – **1034**, No 1. – /2. – P. 77–83.
8. Wu F.-I., Shu C.-F. Hyperbranched aromatic poly(ether imide)s: Synthesis, characterization, and modification // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**, No 14. – P. 2536–2546.
9. Ornatska M., Bergman K. N., Goodman M. et al. Role of functionalized terminal groups in formation of nanofibrillar morphology of hyperbranched polyesters // Polymer. – 2006. – **47**, No 24. – P. 8137–8146.
10. Kim J. H., Webster O. W. Hyperbranched polyphenylenes // Macromolecules. – 1992. – **25**, No 21. – P. 5561–5572.
11. Zhai X., Peleshanko S., Klimenko N. S. et al. Amphiphilic dendritic molecules: Hyperbranched polyesters with alkyl-terminated branches // Ibid. – 2003. – **36**, No 9. – P. 3101–3110.
12. Клименко Н. С., Шевчук А. В., Пелешанко С. А. и др. Синтез и свойства модифицированных гиперразветвленных полиэфирполиолов // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 1. – С. 42–46.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
 Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 20.03.2007

УДК 628.162

© 2007

И. А. Обертас, член-корреспондент НАН Украины **А. Я. Олейник**

Моделирование процессов умягчения воды на катионитовых фильтрах

We present a mathematical model of the water softening (removal of excessive hardness) using cationite filters by ionic exchange of cation Na, which is contained in the cationite composition, by cation Ca or Mg which is contained in contaminated water. Some particular models of softening are developed.

На практике при умягчении воды (удаления из нее излишней жесткости) широко применяется катионитовый метод. Он основан на способности практически не растворимых в воде материалов — катионитов — обменивать содержащихся в них активных групп катионов на эквивалентное количество некоторых катионов в воде (кальция, магния), которые определяют ее жесткость. Зачастую на практике применяют Na — катионитовый метод, при котором умягчаемую воду фильтруют через слой катионитовой загрузки, в состав которой входит катион Na, при этом катионы кальция или магния из воды переходят в катионит, а в воду переходят катионы натрия, т. е. происходит ионный обмен, согласно следующей упрощенной реакции [1]:



где K означает сложный комплекс катионита, практически не растворимый в воде.